

**FILM FOR PRINTED CIRCUIT**

**Patent number:** JP6025401  
**Publication date:** 1994-02-01  
**Inventor:** TAKEMOTO HIDEKI; TOKUDA TOSHIMASA  
**Applicant:** TEIJIN CHEMICALS LTD  
**Classification:**  
- **International:** C08G64/06; C08J5/18; H05K1/03  
- **European:**  
**Application number:** JP19920180831 19920708  
**Priority number(s):** JP19920180831 19920708

**Report a data error here****Abstract of JP6025401**

**PURPOSE:** To obtain a film for printed circuit excellent in heat resistance, mechanical property, electrical property, and dimensional stability by forming the film from a polycarbonate resin consisting of specific structural units and having a given specific viscosity. **CONSTITUTION:** This film is made from a polycarbonate resin which consists of 70-95 mol% structural units represented by formula I (wherein R1 to R4 each is H, a halogen, phenyl, or a 1-3C alkyl) and structural units represented by formula II (wherein W is a single bond, a (cyclo)alkylidene, a phenylalkylidene, sulfone, sulfide, or oxide; R5 and R6 each is the same as R1; and (m) and (n) each is 1-4) and a solution of which in methylene chloride with a concentration of 0.7g/100-ml solvent has a specific viscosity of 0.19 or higher at 20 deg.C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25401

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 64/06	NPT	9362-4J		
C08J 5/18	CFD	9267-4F		
H05K 1/03	D	7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全4頁)

(21)出願番号 特願平4-180831  
(22)出願日 平成4年(1992)7月8日

(71)出願人 000215888  
帝人化成株式会社  
東京都港区西新橋1丁目6番21号  
(72)発明者 竹本 英海  
東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人  
化成株式会社内  
(72)発明者 德田 俊正  
東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人  
化成株式会社内  
(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】プリント回路用フィルム

(57)【要約】

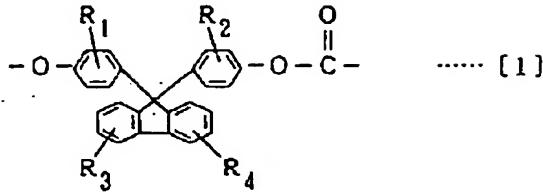
【目的】 優れた機械的特性、電気的特性、寸法安定性等を損なわずに耐熱性を改善したポリカーボネート樹脂製フレキシブルプリント回路用フィルムを提供する。

【構成】 9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を、70~95モル%含有し、且つ比粘度が0.19以上である芳香族ポリカーボネート樹脂よりなるプリント回路用フィルム。

## 【特許請求の範囲】

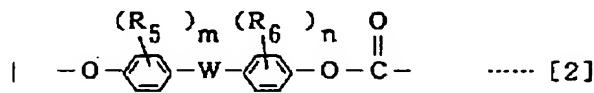
## 【請求項1】 下記一般式 [1]

## 【化1】



[式中 R<sub>1</sub> ～ R<sub>4</sub> は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であって、同一又は異なっていてもよい。] で表される構成単位及び下記一般式 [2]

## 【化2】



[式中 W は単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であって、同一又は異なっていてもよく、m 及び n は夫々 1 ～ 4 の整数である。] で表される構成単位からなり、一般式 [1] で表される構成単位を 70 ～ 95 モル % 含有し、且つ 0.7 g を 100 ml の塩化メチレンに溶解し 20 °C で測定した比粘度が 0.19 以上であるポリカーボネート樹脂よりなるプリント回路用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリカーボネート樹脂製プリント回路用フィルムに関する。更に詳しくは機械的強度、電気的特性、寸法安定性に優れ、特に耐熱性に優れるポリカーボネート樹脂製フレキシブルプリント回路用フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、フレキシブルプリント回路用フィルムには耐熱性に優れた特性を示すポリイミドフィルムが多く使用されている。しかしながら、ポリイミドフィルムは極めて高価である。一方、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにカーボネート前駆体物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は機械的特性、電気的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。しかしながら、かかるポリカーボネート樹脂はハンダ付に適する耐熱性を有していない。他方、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は公知であり、このポリマーは耐熱性が良好な

ことも知られている。例えば特開昭63-182336号公報には 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類からホモポリカーボネート樹脂を製造する方法が記載されている。しかしながら、このホモポリマーを合成する際、溶剤に不溶化する成分が多量に生成し、溶剤可溶成分の収率は高々 60 ～ 70 % で実用性に乏しいものであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた機械的特性、電気的特性、寸法安定性等を損なわず耐熱性を改善したポリカーボネート樹脂製フレキシブルプリント回路用フィルムを提供することを目的とする。

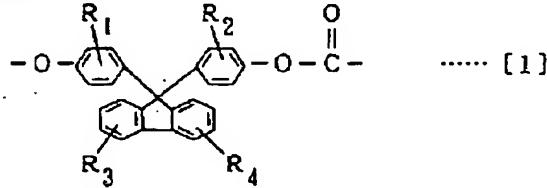
【0004】 本発明者は、この目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を特定割合導入したポリカーボネート共重合体がフレキシブルプリント回路用フィルムとして極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式 [1]

## 【0006】

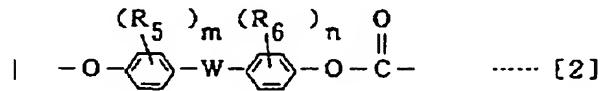
## 【化3】



【0007】 [式中 R<sub>1</sub> ～ R<sub>4</sub> は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であって、同一又は異なっていてもよい。] で表される構成単位及び下記一般式 [2]

## 【0008】

## 【化4】



【0009】 [式中 W は単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であって、同一又は異なっていてもよく、m 及び n は夫々 1 ～ 4 の整数である。] で表される構成単位からなり、一般式 [1] で表される構成単位を 70 ～ 95 モル % 含有し、且つ 0.7 g を 100 ml の塩化メチレンに溶解し 20 °C で測定した比粘度が 0.19 以上であるポリカーボネート樹脂よりなるプリント回

路用フィルムに係るものである。

【0010】本発明で対象とするポリカーボネート樹脂は、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と一種以上の他の二価フェノール化合物類と末端停止剤及びカーボネート前駆体物質の反応によって製造される。通常ホスゲンを使用する界面重縮合法、又は炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応によって製造される。

【0011】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類としては、例えば9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等があげられ、特に9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。

【0012】他の二価フェノールとしては例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン【通称ビスフェノールA】、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等があげられ、特にビスフェノールAが好ましい。末端停止剤としては例えばp-tert-ブチルフェノールのような一価フェノールが使用される。使用量は使用する二価フェノールに対し、通常0. 01～1.0モル%、好ましくは0. 03～8モル%である。

【0013】ホスゲンを使用する界面重縮合反応では、通常酸結合剤の水溶液に9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と他の二価フェノールを溶解し、有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が使用され、有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用される。反応は通常0～40℃、好ましくは20～30℃で10分～10時間程度で終了する。反応の進行に伴い反応系のpHを10以上に保持することが好ましい。また、反応を促進するために触媒を用いてもよく、触媒としては例えばトリエチルアミン、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイドのような三級アミン、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物等があげられ

る。更に、必要に応じて例えばハイドロサルファイトのような酸化防止剤を加えることもできる。

【0014】炭酸ジエステルを使用するエステル交換反応では、不活性ガス雰囲気下9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と他の二価フェノール化合物を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して生成するアルコール又はフェノールを留出させることで行われる。反応温度は生成するアルコール又はフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。

10 反応後期には系を減圧にして生成するアルコール又はフェノールの留出を容易にさせて反応を完結させる。炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0015】重合速度を速めるために重合触媒を使用することもでき、重合触媒としては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の20 水酸化物類、ホウ素やアルミニウムの水酸化物のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、第4級アンモニウム塩類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、ケイ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物、鉛化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類等の通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を使用することができる。触媒は一種だけを用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。これらの触媒の使用量は原料の二価フェノールに対し0. 0001～1重量%、好ましくは0. 0005～0. 5重量%の範囲で選ばれる。

【0016】ポリカーボネート樹脂の分子量は、濃度0. 7g/dlの塩化メチレン溶液にして20℃で測定した比粘度で表して0. 19以上、好ましくは0. 26～0. 45のものである。0. 19未満のものでは得られるフィルムが脆くなるので適当でない。

【0017】本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記一般式【1】で表される構造単位と一般式【2】で40 表される構造単位の含有率が前者70～95モル%に対し後者30～5モル%である。一般式【1】で表される構造単位の含有率が70モル%未満では、ハンダ付に必要な耐熱性が認められず、95モル%を越えると樹脂の収率が悪くなる。

【0018】かくして得られるポリカーボネート樹脂をフィルムに成形するには任意の方法が採用されるが、流延法が最適である。また、フィルムに成形するに当って必要に応じて例えばトリフェニルfosfait、トリス(ノニルフェニル)fosfait、ジステアリルベンタエリスリトールジfosfait、ジフェニルハイ

ドロジエンフォスファイト、イルガノックス1076  
[ステアリル- $\beta$ -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のような安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤等の添加剤を加えてよい。

【0019】以上のようにして得られる本発明のポリカーボネート樹脂製フィルムは、芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた機械的特性、電気的特性、寸法安定性等を損なわず耐熱性が著しく改善されており、フレキシブルプリント回路用フィルムとして極めて有効である。

## 【0020】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は特に断らない限り重量部及び重量%である。また比粘度及びガラス転移点( $T_g$ )は下記の方法で測定した。

【0021】比粘度：ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した。

ガラス転移点( $T_g$ )：デュポン社製910型DSCにより測定した。

## 【0022】

【実施例1】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン19.0部、ビスフェノールA4.1部、48.5%苛性ソーダ水溶液23.8部及び蒸留水360部を攪拌器付き反応器に仕込み溶解した。これに塩化メチレン160部を加え、混合溶液が20℃になるように冷却し、ホスゲン10部を40分で吹込んだ。その後反

応液にp-tert-ブチルフェノール0.11部を塩化メチレンに溶解した溶液で加え、48.5%苛性ソーダ水溶液3.0部及びトリエチルアミン0.5部を加えて2時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後反応液から下層のポリカーボネートの塩化メチレン溶液を分液し、この溶液を塩酸水溶液、蒸留水によって洗浄した後、塩化メチレンを蒸発除去させてポリカーボネートパウダーを得た。得られたパウダーの比粘度は0.863、 $T_g$ は256℃であった。

## 【0023】

【実施例2】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを22.8部及びビスフェノールAを1.6部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.820、 $T_g$ は274℃であった。

## 【0024】

【比較例1】比粘度が0.451のビスフェノールAポリカーボネートパウダー【帝人化成(株)製パンライトL-1250】の $T_g$ は150℃であった。

## 【0025】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂製フレキシブルプリント回路用フィルムは機械的特性、電気的特性、寸法安定性等に優れ且つ極めて高い耐熱性を示す。また、本発明で使用するポリカーボネート樹脂はポリイミド樹脂に比べフィルム製膜も容易である。